

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 78400145.5

(51) Int. Cl.²: **B 01 F 5/00**
C 01 B 2/14

(22) Date de dépôt: 24.10.78

(30) Priorité: 08.11.77 FR 7733493

(43) Date de publication de la demande:
16.05.79 Bulletin 79/10

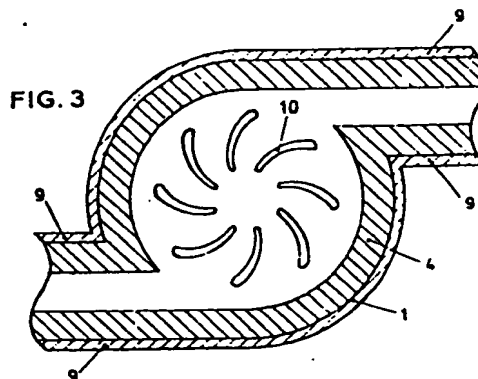
(64) Etats contractants désignés:
BE DE GB NL SE

(71) Demandeur: Banquy, David Léon
39, Rue Saint-Placide
F-75006 Paris(FR)

(72) Inventeur: Banquy, David Léon
39, Rue Saint-Placide
F-75006 Paris(FR)

(54) Appareil mélangeur de gaz réactionnels pour les réacteurs de reformage à l'oxygène.

(57) Un appareil destiné à mélanger très rapidement les gaz réactionnels entrant dans un réacteur de réformage à l'oxygène, dans lequel se produit une réaction fortement exothermique entre d'une part un gaz oxydant, contenant une teneur élevée en oxygène, et d'autre part un gaz de procédé contenant des hydrocarbures, et éventuellement de la vapeur d'eau, de l'hydrogène, et des oxydes du carbone. Cet appareil est composé principalement, d'une part d'une enveloppe réfractaire (4), à l'intérieur de laquelle le gaz de procédé est injecté tangentiellement, afin de lui imprimer un mouvement hélicoïdal, et d'autre part d'une multitude de canaux parallèles (7, 10), dans lesquels le gaz oxydant est injecté à une extrémité pour sortir, à l'autre à travers un orifice dont l'une au moins des dimensions est inférieure à 20 mm. L'appareil objet de la présente invention est particulièrement adapté aux réacteurs de réformage à l'oxygène, pour la production de gaz de synthèse, fonctionnant dans des conditions plus sévères que celles utilisées habituellement.



APPAREIL MELANGEUR DE GAZ REACTIONNELS
POUR LES REACTEURS DE REFORMAGE A L'OXYGENE

La présente invention se rapporte à un appareil ayant pour objet de mélanger très rapidement les gaz réactionnels entrant dans un réacteur de réformage à l'oxygène destiné à la production de gaz de synthèse.

Dans la technique du réformage à l'oxygène, on fait subir à un gaz de procédé une oxydation partielle par réaction avec un gaz oxydant, dans un réacteur revêtu intérieurement de réfractaire, garni d'un lit de catalyseur à base de nickel, et fonctionnant dans des conditions pratiquement adiabatiques. Ledit gaz de procédé est composé d'un ou de plusieurs hydrocarbures, et éventuellement de vapeur d'eau, d'hydrogène, des oxydes du carbone et d'azote. Ledit gaz oxydant contient une teneur élevée en oxygène libre, et éventuellement de l'azote, de la vapeur d'eau et du gaz carbonique. Dans la pratique industrielle, on trouve avantageux de préchauffer les gaz réactionnels autant que possible avant de les injecter dans le réacteur, afin d'économiser la consommation d'oxygène et d'améliorer ainsi le rendement général de la réaction.

On constate alors qu'au delà d'une certaine température de préchauffe, variable suivant les paramètres du procédé, la réaction commence instantanément dès qu'on met en contact les deux gaz réactionnels, bien avant d'arriver en contact avec le catalyseur. Or la réaction qui se produit dans la phase gazeuse peut conduire à des effets indésirables, comme la surchauffe excessive de la zone correspondante du réacteur, ou les réactions secondaires parasites aboutissant à la formation de particules de noir de carbone, qui se déposent ensuite sur le catalyseur et en réduisent la performance. Dans un grand nombre de cas, ces effets indésirables sont attribuables au dispositif de mélange des gaz réactionnels à l'entrée du réacteur, ledit dispositif mélangeant les gaz à une vitesse trop lente par rapport à la vitesse de réaction en phase gazeuse.

Dans les réacteurs de réformage à l'oxygène présen-

tement utilisés dans l'industrie, que l'on peut classer en deux catégories, les effets indésirables sont évités pour des raisons qui sont spécifiques à chaque catégorie:

(a) Dans la préparation du gaz de synthèse d'ammoniac par réformage primaire à la vapeur suivi d'un réformage secondaire à l'air, la température d'entrée des gaz réactionnels est suffisamment élevée pour que la réaction commence instantanément; néanmoins, la pression partielle de l'oxygène dans le mélange desdits gaz réactionnels est très faible, de l'ordre de 1,0 à 1,5 bar seulement, et le gaz provenant du réformage primaire ne contient aucun autre hydrocarbure que le méthane, dont la molécule est beaucoup plus stable thermiquement que celles des autres hydrocarbures; de plus, la pression partielle du méthane dans le mélange des gaz réactionnels est très faible, de l'ordre de 1,3 à 1,8 bar; dans ces conditions, aucune précaution particulière n'est nécessaire pour procéder au mélange des gaz réactionnels, sauf que la couche supérieure de catalyseur, ainsi que le revêtement réfractaire dans la zone de mélange, sont conçus pour résister à des températures sensiblement plus élevées que celle du lit catalytique.

(b) Dans la préparation des gaz de synthèse par réformage direct à l'oxygène des hydrocarbures, on limite en général la température de préchauffe des deux gaz réactionnels à un niveau inférieur à 450 °C environ, et l'on utilise aussi une importante quantité de vapeur d'eau dans le gaz de procédé, et parfois même dans l'oxygène. Dans ces conditions, la réaction commence à peine dans la phase gazeuse, avant d'arriver au contact du catalyseur, et les dispositifs de mélange présentement utilisés permettent d'obtenir un mélange quasi-homogène sur le catalyseur; néanmoins, ces dispositifs ne seraient plus satisfaisants si la réaction devait commencer d'une manière appréciable dans la phase gazeuse, par le jeu des températures de préchauffe plus élevées, c'est à dire supérieures à 500 °C, et des proportions de vapeur plus faibles.

Dans le procédé décrit dans la demande de brevet

français 77-08459, les conditions de marche du réformage secondaire à l'oxygène sont précisément plus sévères que celles pratiquées actuellement, essentiellement du fait que la pression partielle de l'oxygène dans le mélange réactionnel est nettement supérieure, c'est à dire c'
5 l'ordre de 6 à 8 bars, que la pression partielle du méthane dans ledit mélange est de l'ordre de 10 à 15 bars, et que le gaz de procédé peut contenir des hydrocarbures plus lourds que le méthane, tout en ayant des températures de
10 préchauffe comparables ou supérieures à celles pratiquées pour le réacteur secondaire dans l'industrie du gaz de synthèse d'ammoniac. Ainsi, pour les conditions de la demande de brevet sus-mentionnée, on a besoin d'utiliser une nouvelle conception d'appareil mélangeur de gaz.

15 De même, si l'on veut procéder à un réformage direct à l'oxygène d'une matière première hydrocarbonée, en vue de produire un gaz de synthèse ayant un faible rapport molaire H_2/CO , impliquant l'utilisation de températures de préchauffe élevées et des proportions de vapeur faibles,
20 on aurait besoin d'une nouvelle conception d'appareil de mélange pour les raisons explicitées ci-dessus.

L'objet de la présente invention est précisément de répondre à cette nécessité, par une conception d'un appareil mélangeur de gaz permettant d'obtenir très rapide-
25 ment un mélange quasi-homogène avant que l'oxygène n'ait le temps de réagir de manière significative.

Dans le domaine de la production des gaz de synthèse par oxydation partielle des hydrocarbures, la réaction de l'oxygène sur la matière première est réalisée sans.
30 l'aide de catalyseur, et en conséquence, la formation d'une faible quantité de particules de noir de carbone n'est pas gênante pour un fonctionnement satisfaisant du procédé. De plus, la réaction d'oxydation partielle dans ces procédés a lieu à une température bien supérieure (1300 à
35 1500 °C) à celle du réformage à l'oxygène (900 à 1100 °C), et en conséquence le soucis majeur est de protéger l'appareil mélangeur de la chaleur excessive du réacteur, par une circulation intérieure d'eau par exemple.

Dans le domaine d'oxydation partielle sus-mentionné, plusieurs appareils mélangeurs ont été conçus, tels que décrits dans les brevets US 2,582,938 - 2,772,149 - 2,521,117 - 2,838,105 et les brevets Grande Bretagne 726,206 - 780,120 et 832,385. Dans ces appareils mélangeurs, l'oxygène est en général injecté à travers un seul canal, lequel doit avoir une section suffisante pour admettre la totalité du débit; en conséquence, même si l'oxygène est injecté à grande vitesse à travers ladite section, la vitesse de dispersion des molécules d'oxygène dans le mélange réactionnel est lente comparée à celle de la réaction. De plus, le jet d'oxygène, à l'endroit où il sort de son orifice, est en général entouré par le gaz à faible vitesse du réacteur, ce qui n'est pas favorable à une dispersion rapide des molécules d'oxygène.

Dans le cas particulier du brevet US 2,772,149 le mélange de gaz réactionnels se fait à la surface d'un diaphragme poreux; cela présente l'avantage de mélanger rapidement les gaz réactionnels. Néanmoins, à cause de la vitesse lente du gaz traversant les pores du diaphragme, la réaction a lieu essentiellement à la surface de sortie dudit diaphragme, lequel doit en conséquence être conçu pour résister aux hautes températures. Dans les unités de grande capacité, ce dispositif nécessiterait une grande surface pour le diaphragme, ce qui le rend onéreux et impraticable.

Dans le cas du brevet Grande Bretagne 726,206 l'appareil mélangeur est conçu essentiellement pour une matière première liquide, laquelle est injectée dans le réacteur sous forme d'un film mince recevant des deux côtés à grande vitesse des jets d'oxygène sous un certain angle. Ce dispositif est particulièrement adapté pour disperser le liquide en fines gouttelettes; néanmoins, cela ne permet pas d'obtenir rapidement un mélange gazeux homogène, du fait que les jets d'oxygène ne sont pas entourés de gaz à grande vitesse. Si l'on utilise dans ce dispositif une matière première gazeuse, et surtout si elle contient une forte teneur en hydrogène, le débit volumétrique correspondant serait nettement supérieur à celui de l'oxygène ou du

liquide équivalent; comme le jet d'oxygène n'entre en contact avec le jet de gaz de procédé que d'un seul côté, la vitesse de dispersion des molécules d'oxygène serait trop lente par rapport à celle de la réaction.

5 Pour toutes les raisons développées ci-dessus, les appareils mélangeurs conçus pour les procédés d'oxydation partielle ne peuvent pas convenir pour le réformage à l'oxygène d'une matière première hydrocarbonée gazeuse, dans des conditions sévères telles que décrites ci-dessus,
10 du fait que le risque de formation de noir de carbone doit être totalement éliminé.

L'idée fondamentale dans la conception de l'appareil objet de la présente invention est que la section de passage du gaz oxydant, à l'endroit précis où il commence
15 à entrer en contact avec le gaz de procédé, doit imprimer au flux d'oxygène une forme de filet fin ou couche fine, afin que les molécules d'oxygène aient très peu de chemin à parcourir avant d'être dispersées dans l'autre gaz. Etant donné le débit important de gaz oxydant utilisé, cela
20 implique que celui-ci soit injecté dans le gaz de procédé par l'intermédiaire d'une multitude de canaux parallèles, se terminant chacun par un orifice de sortie dont l'une au moins des dimensions est très réduite. Cet orifice de sortie peut avoir la forme d'une fente, continue ou dis-
25 continue, dont la largeur est inférieure à 20 mm, et de préférence inférieure à 8 mm; ledit orifice peut aussi avoir une forme circulaire ou elliptique, dont le plus petit des diamètres doit être inférieur à 20 mm, et de préférence inférieur à 8 mm. De plus, afin d'augmenter la vitesse de dispersion de l'oxygène dans le gaz de procédé,
30 celui-ci est animé d'un violent mouvement hélicoïdal autour desdits canaux, ce mouvement étant obtenu de préférence par une injection tangentielle de ce gaz sur les parois intérieures de l'appareil.

35 Etant donné les températures et les pressions élevées dans le réacteur de réformage à l'oxygène, et la nécessité de placer l'appareil mélangeur près du catalyseur,

celui-ci et celui-là sont tous les deux placés dans le même récipient métallique, revêtu intérieurement d'une couche de briques ou de ciment réfractaire. De plus, le logement du catalyseur nécessite un grand diamètre, alors que l'appareil de mélange a besoin d'un espace assez réduit, dont le volume est de l'ordre de 3 à 9 pour cent de celui du catalyseur.

L'appareil objet de la présente invention est ainsi constitué de deux parties: d'une part une enveloppe revêtue intérieurement de réfractaire, et à l'intérieur de laquelle est injecté le gaz de procédé, et d'autre part un distributeur et une multitude de canaux parallèles dans lesquels circule le gaz oxydant, et qui sont logés à l'intérieur de ladite enveloppe. La forme de l'enveloppe peut être soit cylindrique, avec une section circulaire ou elliptique, soit tronconique. Le raccordement avec le lit de catalyseur se fait en général par une section tronconique.

La Fig.1 représente l'enveloppe sous sa forme préférentielle: la paroi métallique et cylindrique 1 se prolonge vers le bas par une section tronconique 3 pour la liaison avec le réacteur de réformage portant le catalyseur, et vers le haut par un fond sphérique 2 à travers lequel passe le tuyau 5 d'où arrive le gaz oxydant. Les tubulures d'entrée du gaz de procédé n'ont pas été représentées sur la Fig.1 pour en faciliter la lecture; néanmoins leurs axes sont au niveau A-A', et elles sont disposées de manière à obtenir un écoulement tangentiel du gaz le long des parois intérieures du réfractaire, comme indiqué sur les Fig. 2 et Fig.3 qui représentent des sections selon A-A'. Comme le gaz s'écoule ensuite vers le bas, il suit un mouvement hélicoïdal à l'intérieur de l'enveloppe, autour des et entre les multiples canaux parallèles du gaz oxydant.

Le gaz oxydant entre par le tuyau 5, lequel aboutit à un distributeur 6 ayant ici une forme de cône, mais pouvant avoir d'autres formes telles que: tore, sphère ou

soucoupe. Le distributeur central 6 alimente toutes les canalisations parallèles qui sont soudées, et disposées régulièrement sur toute la section; le diamètre du distributeur 6 est sensiblement inférieur au diamètre intérieur du revêtement réfractaire 4, afin de laisser l'espace à une bonne circulation du gaz de procédé. Bien entendu, l'ensemble distributeur et canaux est constitué d'un alliage inoxydable et réfractaire, et est maintenu en position par tous les moyens mécaniques appropriés.

10 Selon une première représentation de la présente invention, indiquée sur la Fig.1, chaque canal est composé d'un tuyau 7 de faible diamètre, soit inférieur à 80 mm, dont l'extrémité se termine par un éventail 8 à double paroi: le gaz oxydant sort par la fente continue ou discontinue formée au bord de l'éventail par les deux parois, et dont la largeur est inférieure à 20 mm, et de préférence inférieure à 8 mm. Le plan de chaque éventail est orienté parallèlement à la paroi la plus proche de l'enveloppe, ou fait avec celle-ci un angle faible, par exemple de 10 à 30°, dans le sens facilitant l'écoulement du gaz de procédé. Seuls trois canaux ont été représentés sur la Fig 1, pour en faciliter la lecture, mais la Fig.2 représente une coupe selon A-A' avec la totalité des canaux représentés; sur cette dernière figure ont été représentées les 25 tubulures 9 d'entrée du gaz de procédé, tangentielllement aux parois.

Selon une variante de cette première représentation, l'extrémité des canaux ou tubes est en forme d'étoile ou de croix à parois doubles, que l'on obtient en écrasant sur quatre ou plusieurs côtés les parois du tube avec une pince. On obtient ainsi deux ou plusieurs fentes croisées, la largeur de chacune étant inférieure à 20 mm, et de préférence inférieure à 8 mm.

La représentation décrite ci-dessus convient particulièrement aux petites ou moyennes capacités, pour lesquelles on peut utiliser un nombre restreint de tubes parallèles, et ayant chacun un diamètre assez faible. Lorsque le débit de gaz oxydant devient très important, on est ob-

ligé soit d'augmenter le nombre de tubes, soit d'augmenter leur diamètre, soit les deux simultanément; toutes ces mesures ont pour effet de contrecarrer le mouvement hélicoïdal du gaz de procédé et de le convertir très rapidement en un mouvement parallèle aux tubes. On peut pallier, au moins partiellement, à cet inconvénient en donnant à certains tubes, surtout à ceux qui sont situés sur la périphérie, une forme hélicoïdale orientée dans le même sens que le gaz de procédé.

10 La Fig.3 montre, en coupe suivant A-A' de la Fig. 1, une seconde représentation de la présente invention, conçue pour éviter l'inconvénient mentionné ci-dessus, et donc parfaitement adaptée aux très grandes capacités. Chaque canal de gaz oxydant 10 a une section en forme de croi-
15 ssant à double paroi, orienté de manière à faciliter la circulation du gaz de procédé entre les canaux. De plus, la fente par laquelle sort le gaz oxydant, a une largeur inférieure à 20 mm, et de préférence inférieure à 8 mm, et est obtenue par le rapprochement des deux parois du crois-
20 sant, ce qui lui donne la même forme que le canal lui-même. Ainsi, chaque film de gaz oxydant, au moment où il sort de la fente, se trouve pris en sandwich entre deux couches de gaz de procédé, ce qui le disperse très rapidement dans celui-ci.

25 Comme pour la représentation précédente, on peut dans ce cas aussi donner, au moins à certains canaux, une forme hélicoïdale orientée dans le même sens que celui du gaz de procédé, afin de faciliter la dispersion de l'oxygène dans celui-ci, tout en réduisant l'impact de gaz trop
30 chaud sur le catalyseur du réacteur.

De la description développée ci-dessus, on peut se rendre compte que la plus petite dimension de l'orifice de sortie des canaux d'oxygène, ou la largeur de la fente qui s'y trouve, dépendra essentiellement du degré de sévérité
35 de la réaction de réformage à l'oxygène, c'est à dire de la vitesse de réaction de l'oxygène avec le gaz de procédé en phase gazeuse, et du risque de formation de noir de carbone ou de températures excessives, qui résulteraient d'u-

ne grande vitesse de réaction dans un mélange gazeux très hétérogène. En conséquence, la largeur de ladite fente, ou la plus petite dimension dudit orifice, sera d'autant plus réduite que la vitesse de réaction est plus grande, 5 ou que le risque de formation de noir est plus grand.

Dans les cas les plus sévères, cette largeur de fente ou cette plus petite dimension doit être inférieure à 3 mm.

Tandis que les représentations particulières de la présente invention ont été décrites ci-dessus, il est 10 bien entendue que la présente invention ne s'y trouve pas confinée, et , en conséquence, les revendications suivantes ont pour objet de couvrir toute l'étendue, et de traduire tout l'esprit, de la présente invention.

RE V E N D I C A T I O N S

1. Un appareil destiné à mélanger très rapidement un gaz oxydant, contenant une forte teneur en oxygène libre, et un gaz de procédé contenant des hydrocarbures, et éventuellement de la vapeur d'eau, de l'hydrogène et des oxydes du carbone, et composé essentiellement:

- a) d'une enveloppe réfractaire dans laquelle le gaz de procédé est injecté tangentiellement, afin de lui imprimer un mouvement hélicoïdal à l'intérieur de ladite enveloppe,
- b) d'un distributeur alimentant le gaz oxydant dans une multitude de canaux parallèles, tous logés à l'intérieur de ladite enveloppe, tandis que le gaz oxydant sort à l'autre extrémité de chaque canal à travers un orifice dont l'une au moins des dimensions est inférieure à 20 mm.

2. Un appareil selon la revendication 1 dans lequel l'orifice de sortie du gaz oxydant a la forme d'une fente.

3. Un appareil selon la revendication 2 dans lequel la fente a une largeur inférieure à 8 mm.

4. Un appareil selon la revendication 2 dans lequel la fente a une largeur inférieure à 3 mm.

5. Un appareil selon l'une quelconque des revendications 2 à 4, dans lequel chaque canal est constitué d'un tube ayant un diamètre inférieur à 80 mm, et possède, à l'extrémité où sort le gaz oxydant, un éventail à double paroi dont le bout est muni d'une fente.

6. Un appareil selon l'une quelconque des revendications 2 à 4, dans lequel, au moins pour une partie des canaux, la section de chaque canal dans sa partie principale est en forme de croissant, orienté dans le même sens que celui du mouvement hélicoïdal du gaz de procédé, et l'extrémité desdits canaux, à l'endroit où sort le gaz oxydant, est munie d'une fente ayant la même forme de croissant.

7. Un appareil selon la revendication 1 dans lequel

l'orifice de sortie du gaz oxydant a une forme circulaire ou elliptique.

8. Un appareil selon la revendication 7 dans lequel le diamètre ou le petit axe est inférieur à 8 mm.

5 9. Un appareil selon la revendication 1 dans lequel l'orifice de sortie du gaz oxydant est en forme de croix ou d'étoile, dans laquelle la largeur de la fente formant l'une quelconque des branches est inférieure à 20 mm.

10 10. Un appareil selon la revendication 9 dans lequel la largeur de la fente formant l'une quelconque des branches est inférieure à 8 mm.

15 11. Un appareil selon la revendication 9 dans lequel la largeur de la fente formant l'une quelconque des branches est inférieure à 3 mm.

12. Un appareil selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel certains canaux ont une forme hélicoïdale orientée dans le même sens que celui du mouvement hélicoïdal du gaz de procédé.

FIG. 1

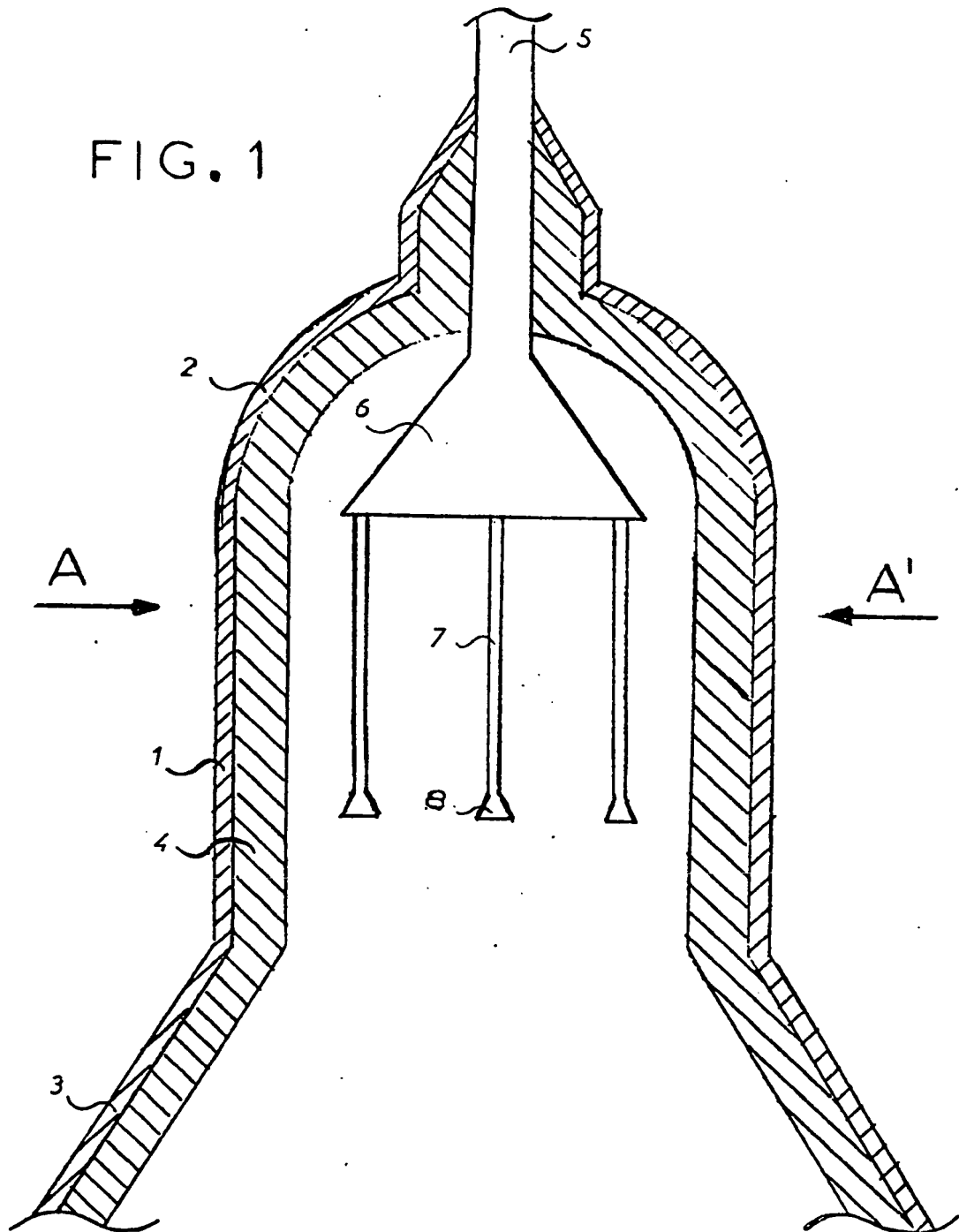


FIG. 2

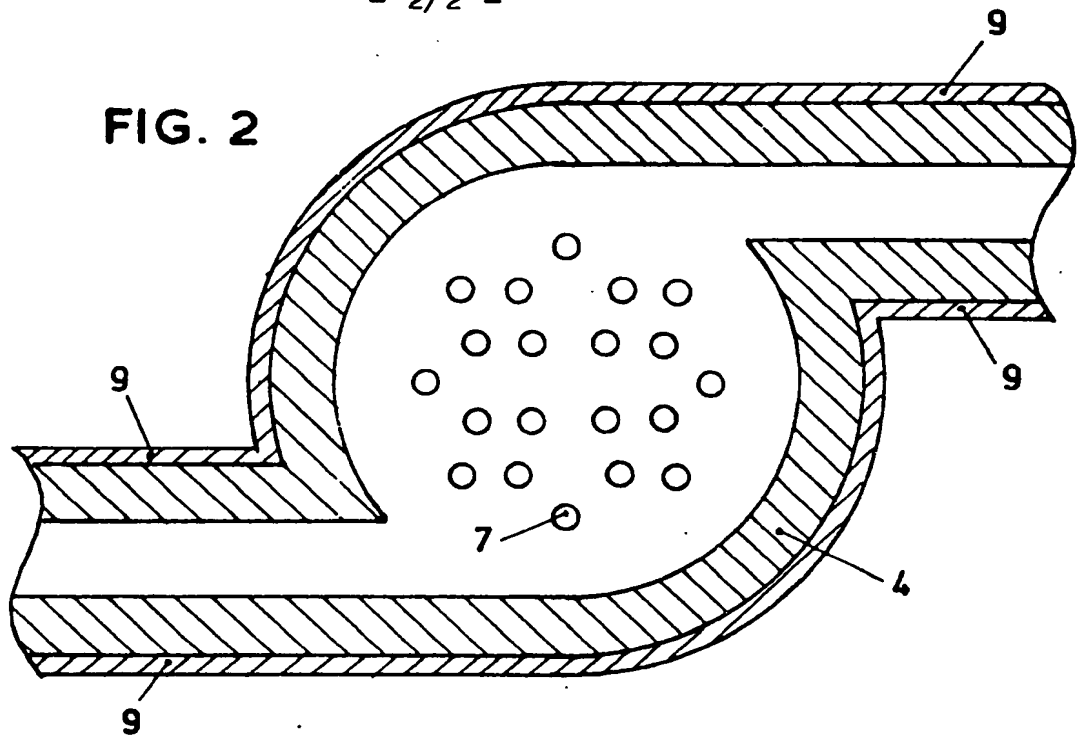
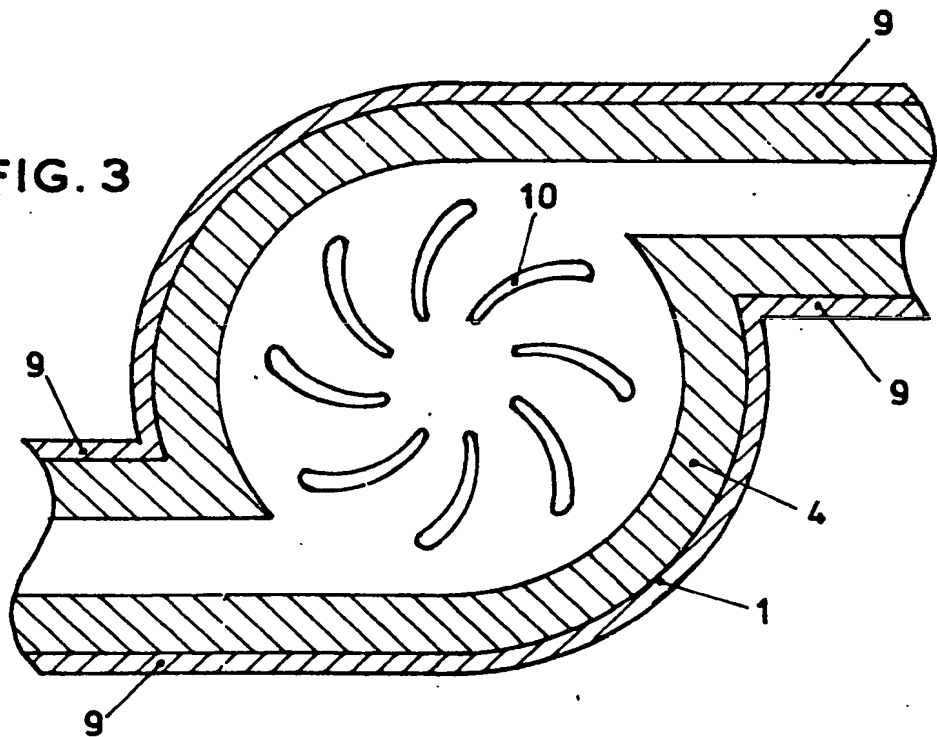


FIG. 3





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0001946

Numero de la demande

EP 78 40 0145

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. ²)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	
A	<u>DE - A - 2 540 307 (STAAF)</u> * Figures 4,9,15; pages 9,10 * --	1	B 01 F 5/00 C 01 B 2/14
	<u>US - A - 3 998 934 (PHILLIPS PETROLEUM)</u> * Figures 1,2 * --	1	
	<u>FR - A - 2 199 478 (ETABL. GARDINIER)</u> * Figure 1 * --	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. ²)
	<u>DE - B - 1 222 896 (BAYER)</u> * Figures 1,1a * ----	1	B 01 F B 01 J C 01 B C 09 C
			CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES
			X: particulièrement pertinent A: arrière-plan technologique O: divulgation non-écrite P: document intercalaire T: théorie ou principe à la base de l'invention E: demande faisant interférence D: document cité dans la demande L: document cité pour d'autres raisons
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			&: membre de la même famille, document correspondant
Lieu de la recherche La Haye		Date d'achèvement de la recherche 08-02-1979	Examineur KUSARDY